

побочных процессов (перезаряд ионов, выделение водорода) привело к низким катодным выходам по току (36%). Имеются резервы существенного повышения этого показателя.

Литература

1. Справочник химика. Т.Ш. /Гл.ред.Б.П.Никольский. Л.: Химия. 1964.1005 с.
2. Справочник по электрохимии /Под ред.А.М.Сухотина. Л.: Химия. 1981, с.132-133.

УДК 669.85/86

Восстановительная способность растворов кальция в его расплавленном хлориде

Д.А.Лаптев, В.В.Поляков, А.В.Бабин, В.А.Лебедев

УрФУ, г.Екатеринбург

В Патенте США [1], пожалуй впервые, предложено в качестве восстановителя $TiCl_4$ использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном $CaCl_2$. Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс, облегчает охлаждение реактора в процессе восстановления. Недостатком метода является использование дорогого, пожаро- и взрывоопасного порошкообразного металлического кальция, используемого для приготовления его растворов в расплавленном $CaCl_2$. Интерес к процессу продолжается [2].

Принципиальным для суждения о возможности реализации рассматриваемой технологии является вопрос о величинах растворимости кальция в расплаве $CaCl_2$. В большинстве современных работ отдают предпочтение значениям, близким к приводимым в работе [3]:

$$\lg S_{Ca} = 2,29 - 2100 \cdot T^{-1} \quad (1073-1213K) \quad (1)$$

Согласно уравнению (1) растворимость кальция в CaCl_2 при 1073 и 1173K составляет 2,15 и 3,16 мол.% соответственно. Между тем согласно [4] в расплавленном CaCl_2 при 1073K растворяется до 13 мас.% (29,3 мол.%) кальция, что более чем на порядок превосходит приводимые выше значения.

Бликие результаты приведены в монографии [5]. Согласно приводимой в ней диаграммы состояния Ca-CaCl_2 максимальная растворимость кальция в CaCl_2 достигается при 830°C и составляет 20 мол.%.

Целью настоящей работы являлось уточнение сведений о растворимости кальция в расплавленном CaCl_2 и проверка на практике восстановительной способности таких расплавов.

Все опыты проводили в атмосфере очищенного аргона. Каждый эксперимент состоял из трех этапов:

1. Приготовление Ca-Mg сплава.
2. Насыщение CaCl_2 кальцием из Ca-Mg сплава.
3. Восстановление металлов кальцием, растворенным в CaCl_2 .

Кальций чрезвычайно активный металл. Для снижения активности кальция его сплавляли при 825°C в тигле из нержавеющей стали с магнием. Флюсом служила эвтектическая смесь KCl-NaCl с добавкой 10 мас.% NaF . Составы полученных сплавов были близки к эвтектике, содержащей 73 мол.% (81 мас.%) кальция, имеющей температуру плавления 445°C.

Полученные сплавы использовали для насыщения расплава CaCl_2 кальцием, которое проводили при 825°C в корундовых тиглях. Содержание кальция в конечном сплаве снижалось до (70 ± 3) мас.%, а в CaCl_2 составило $(7,37-7,52)$ мас.% , $(18,08-18,38)$ мол.%. Полученные значения растворимости кальция в CaCl_2 близки к приводимым в работах [4,5].

Изучали восстановление полученными расплавами Ca-CaCl_2 свинца из его хлорида и алюминия из криолита Полевского криолитового завода (К) с криолитовым отношением 1,7. Последний предварительно сплавляли с CaCl_2 в соотношении 41 мас.% криолита -59% CaCl_2 . Опыты проводили при 825°C в

стеклографитовых тиглях из которых легко извлекались и отделялись застывшие металл и соль. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментов

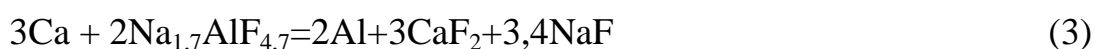
Состав восстановителя	Содержание Са в СаCl ₂ , масс. %	Масса восстан., г	Восстанавливаемая соль, г	Вес соли, г	Вес полученного металла, г
Са-СаCl ₂	7,52	12,79	PbCl ₂	22,64	4,95
Са-СаCl ₂	7,37	12,21	К + СаCl ₂	2,49	0,18

Восстановление свинца из его хлорида происходило растворенным в СаCl₂ кальцием по реакции:



В 12,79 г восстановителя, содержащего 7,52% кальция, находилось 0,962 г (0,024 моля) кальция, способного восстановить 0,024 моля (0,024·207,2=4,97 г) свинца из 6,67 г PbCl₂. Видно, что хлорид свинца взят с большим избытком и на восстановление свинца израсходован весь кальций, содержащийся в навеске восстановителя. Это подтверждает вес полученного свинца (4,95 г). Подтверждается и высокая концентрация кальция в СаCl₂ (18,05 мол. %).

Восстановление алюминия из 1,02 г (2,49·0,41) криолита (К) происходило растворенным в СаCl₂ кальцием по уравнению:



В 1,02 г криолита (К с молекулярной массой 155,1) содержится $(1,02 \frac{27}{155,4})$ 0,177 г (0,0066 моля) алюминия, что практически совпадает с весом полученного металла (0,180г). На его восстановление достаточно 0,0067·1,5=0,01 моля (0,4г) кальция. В используемой навеске восстановителя находилось 12,21·0,0737 =0,90 г кальция. В данном случае восстановитель взят с избытком и был восстановлен практически весь алюминий из взятой навески криолита (К0).

Напряжение разложения AlF_3 при 1100 К, рассчитанное по ΔG° его образования (-252900 кал/моль) [6] составляет 3,66 В. Для криолита оно еще больше. Тем не менее растворенный в CaCl_2 кальций успешно восстанавливает из него алюминий.

Выполненное исследование подтвердило повышенные значения растворимости кальция в расплаве CaCl_2 и высокую восстановительную способность этих расплавов.

Литература

1. Патент 4820339 (US)/G.P.Bienvenu, B.Chleat, D.Dubrugne-1989.
2. Takayki Naito, Ryosuke O.Suzuki, Yochi Tomii //Science and Technology. 2007.p.103-106.
3. Sharina R.A.//J.Phys Chem. 1970.T.74.P.3896.
4. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия. 1966. 257 с.
5. Родякин В.В. Металлургия кальция. М.: Металлургия. 1957. 51 с.
6. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия. 1965. 20 с.